






B22

Fluorinated nonionic surfactants

Publication number: DE2852593
Publication date: 1979-06-13
Inventor: MUELLER KARL FRIEDRICH (US); COOKE THOMAS W (US)
Applicant: CIBA GEIGY AG
Classification:
- International: C11D1/04; A61K45/08; B01F17/34; B01F17/42; B23K35/36; C07C67/00; C07C313/00; C07C323/52; C07C323/60; C08G63/688; C08G65/332; C08G65/334; C08G65/338; C08G77/382; C09K8/584; C11D1/02; A61K45/00; B01F17/34; B01F17/42; B23K35/36; C07C67/00; C07C313/00; C07C323/00; C08G63/00; C08G65/00; C08G77/00; C09K8/58; (IPC1-7): C07C149/20; A01N17/00; A61K7/00; A61K45/08; A61L13/00; C07F7/18; C08G65/26; C09C3/04; C11D1/66
- European: B23K35/36D; C08G63/688D; C08G65/332; C08G65/334B; C08G65/338; C08G77/382; C09K8/584
Application number: DE19782852593 19781205
Priority number(s): US19770858218 19771207; US19780944820 19780922

Also published as:

 NL7811945 (A)
 JP54084524 (A)
 GB2010874 (A)
 FR2411212 (A1)
 CA1129429 (A1)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for DE2852593

Abstract of corresponding document: GB2010874

Perfluoroalkylthio-substituted half esters and amides of succinic acid having the formula or its isomer, wherein Rf is perfluoroalkyl, R1 alkylene, optionally interrupted with oxygen, sulfur or nitrogen atoms, x is oxygen or NH, y is zero or 1, Q is a polyether or polyester diradical moiety having a molecular weight of 300 to 5000 or a polysiloxane having 5 to 80 repeating units and A is hydrogen, hydroxyl, amino, alkoxy, phenoxy, alkylphenoxy, dialkylamino, the group or its isomer. These compounds are prepared by reacting e.g. maleic anhydride with a polyether, polyester, diamine or a polysiloxane derivative of an alcohol or primary amine and then reacting the product with a perfluoroalkyl alkylene thiol. The novel compounds are useful as surfactants with specific applications as wetting agents in coatings, waxes, emulsions, paints and resins.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 2852593 C2

⑫ Aktenzeichen: P 28 52 593.1-44
⑬ Anmeldetag: 5. 12. 78
⑭ Offenlegungstag: 13. 6. 79
⑮ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 14. 4. 88

⑤ Int. Cl. 4:
C08 G 65/32
C11 D 1/66
A01 N 25/00
A61 K 7/00
C08 G 77/04

DE 2852593 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③ Unionspriorität: ③② ③③ ③④
07.12.77 US 858218 22.09.78 US 944820

⑦ Patentinhaber:
Ciba-Geigy AG, Basel, CH

⑦④ Vertreter:
Schwabe, H., Dipl.-Ing.; Sandmair, K., Dipl.-Chem.
Dr.jur. Dr.rer.nat.; Marx, L., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.,
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦② Erfinder:

Mueflier, Karl Friedrich, New York, N.Y., US; Cooke,
Thomas W., Yorktown Heights, N.Y., US

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-AS 22 38 740
DE-OS 22 61 681
DE-OS 22 50 718
DE-OS 22 15 388

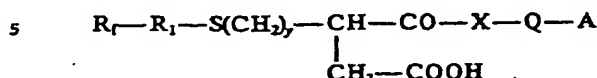
⑤④ Fluorierte nichtionische Tenside

Pumpschäume sind
nicht beschrieben.
Anwendung nicht patentiert.
Keiner Stoffschutz!!
ll. by 25.10.05

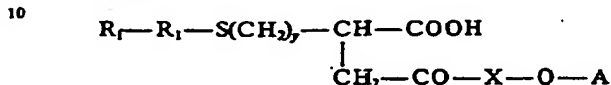
DE 2852593 C2

Patentansprüche

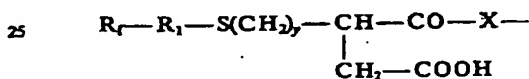
1. Perfluoralkylsubstituierte Halbestere und Halbamide der Formel



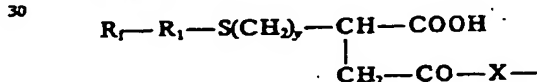
oder



15 worin R_f gerad- oder verzweigtkettiges Perfluoralkyl mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder das genannte Perfluoralkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert, bedeutet, R_1 gerad- oder verzweigtkettiges Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkylthioalkyl mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkylendioxyalkyl mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Alkylaminoalkyl mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, worin das Stickstoffatom als dritten Substituenten Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen enthält, X Sauerstoff oder NH, y 1 oder Null, Q einen zweiwertigen Polyäther- oder Polyesterrest mit einem Molekulargewicht von 300 bis 5000 oder einen Polysiloxanrest mit 5 bis 80 sich wiederholenden Einheiten, und A Wasserstoff, Hydroxyl, Amino, Alkoxy mit 1 bis 21 Kohlenstoffatomen, Phenoxy, Alkylphenoxy mit 7 bis 24 Kohlenstoffatomen, Dialkylamino, worin Alkyl je 1 bis 18 Kohlenstoffatome hat, oder die Gruppen



oder



35 bedeuten, worin R_f , R_1 , X und y die angegebene Bedeutung haben.

2. Verbindung nach Anspruch 1, worin A Alkylphenoxy mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet.

3. Verbindung nach Anspruch 1, worin R_f gerad- oder verzweigtkettiges Perfluoralkyl mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, R_1 Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, y Null, Q ein Polyoxyalkylenoxidrest mit 10 bis 50 sich wiederholenden Einheiten, A Hydroxyl, Amino, Methoxy oder Alkylphenoxy mit 7 bis 24 Kohlenstoffatomen und X -O- oder -NH- bedeuten.

4. Verbindung nach Anspruch 1, worin R_f gerad- oder verzweigtkettiges Perfluoralkyl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und Q einen Polyäthylenoxidrest bedeuten.

5. Verbindung gemäß Anspruch 1, worin R_f gerad- oder verzweigtkettiges Perfluoralkyl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, R_1 Äthyl, y Null, X Sauerstoff bedeuten und A-Q sich von einem Glied der Gruppe bestehend aus Polyäthylenoxid vom MG 400 bis 2000; Polypropoxy- (mit 10 bis 50 sich wiederholenden Einheiten)-bis-polyäthoxy-(10 bis 20)diol, Polyäthoxy-(10-50)-bis-polypropoxy-(10-50)diol; Methoxy-polyäthylenoxid vom MG 400-2000; und Nonylphenoxy-polyäthyl(5-50)oxid oder Oktylphenoxy-polyäthyl(5-50)oxid ableiten.

6. Verbindung nach Anspruch 1, worin A-Q sich von einem Bis(2-aminopropyläther) von Polyäthylenoxid vom MG 400-2000 oder Polypropylenoxid vom MG 400-2000 ableiten.

7. Verwendung der Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als oberflächenaktive Hilfsmittel.

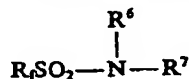
Beschreibung

55 Die US-PS 36 21 059 beschreibt von Hexafluorpropylenoxidpolymereinheiten enthaltenden Säuren und Polyalkylenoxid/abgeleitete Amide der Formel



65 worin R_f einen Perfluoralkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, n eine ganze Zahl von Null bis 100; R^1 einen Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen; R^2 Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R^3 Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt, wobei mindestens einer der Reste R^2 und R^3 in jeder sich wiederholenden Einheit Wasserstoff bedeutet; y ist eine ganze Zahl von 1 bis 60; R^4 ist Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, und R^5 ist Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Diese Amide sind wirksame Tenside und Emulgiermittel. Alle diese Mittel leiten sich von Hexafluorpropylenoxid ab.

Die US-PS 29 15 554 offenbart Perfluoralkansulfonamide der Formel



worin R_f eine Perfluoralkylgruppe mit 4 bis 12 C-Atomen; R^6 Wasserstoff oder niedriges Alkyl und R^6 und R^7 zusammen eine Polyoxyalkylgruppe der Formel



sind, worin m eine ganze Zahl von 2 bis 3, n eine Zahl von 2 bis ungefähr 20, und jedes R'' Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeutet. In der DE-AS 22 38 740 sind Perfluoralkansulfonamide beschrieben, die mindestens einen, über eine CO-Gruppe an das N-Atom gebundenen Polyoxaalkylenrest enthalten.

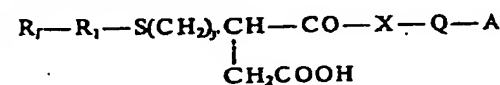
Diese Sulfonamide werden als oberflächenaktive Mittel verwendet. Die Gegenwart einer SO_2 -Gruppe ist in allen Fällen notwendig.

Andere nichtionische fluorhaltige Tenside sind in den deutschen Offenlegungsschriften 22 50 718, 22 15 388 und 22 61 681 beschrieben worden.

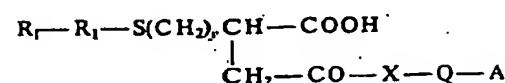
Es wurde gefunden, daß eine große Vielfalt von gut verwendbaren nichtionischen fluorierten Tensiden (oberflächenaktiven Hilfsmitteln) leicht hergestellt werden kann, ohne daß eine Alkylierungsreaktion notwendig ist und ohne daß die Herstellung einer perfluoralkylsubstituierten Säure als Zwischenprodukt erforderlich ist, indem man die basenkatalysierte Addition eines R_f -substituierten Thiols an den Malein- oder Fumarsäurehalbester oder das Halbamid durchführt, das im Ester- oder Amidanteil eine Kohlenwasserstoff-, Polyäthylenoxid- oder Polysiloxangruppe enthält. Ein weiterer Vorteil, der zur Überlegenheit dieser neuartigen Verbindungen beiträgt, besteht darin, daß sie besonderen Erfordernissen für spezifische Systeme angepaßt werden können, d. h. ihre Kompatibilität mit einem gegebenen System, sei es wässrig oder organisch, kann optimiert werden, und sogar strukturelle Elemente sind anpaßbar, indem das geeignete nichtionische Derivat zur Synthese verwendet wird.

Die Herstellung dieser neuartigen Tenside wird zweckmäßigerweise in zwei Schritten durchgeführt: der erste umfaßt die Ringöffnungsreaktion von Maleinsäureanhydrid mit einem Polyäther-, Polyesterdiol-, Diamin- oder Polysiloxan-Derivat, das entweder ein Alkohol oder ein primäres Amin sein kann (und das auch hydrophobe Segmente wie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppen oder Polypropylenoxidsegmente enthalten kann). Der zweite Schritt besteht aus einer basenkatalysierten Addition eines perfluoralkylsubstituierten Thiols an die Maleinsäuredoppelbindung, durchgeführt in einem geeigneten Lösungsmittel oder in der Masse.

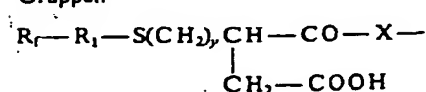
Die erfindungsgemäßen Tenside enthalten eine Carboxylgruppe und sind in verdünnten Mineralsäurelösungen löslich, verhalten sich also wie nichtionische Tenside. Bei basischen pH-Werten tragen die Carboxylgruppen zur vermehrten Löslichkeit bei. Gegenstand der Erfindung sind nun perfluoralkylsubstituierte Halbestere und Halbamide der Formel



oder



worin R_f gerad- oder verzweigt-kettiges Perfluoralkyl mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder das genannte Perfluoralkyl, durch Perfluoralkoxy mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert, bedeutet, R_1 gerad- oder verzweigt-kettiges Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkylthioalkylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkylpolyoxyalkylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Alkyliminioalkylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, worin das Stickstoffatom als dritten Substituenten Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen enthält, X Sauerstoff oder NH , y 1 oder Null, Q einen zweiwertigen Polyäther- oder Polyesterrest mit einem Molekulargewicht von 300 bis 5000 oder ein Polysiloxanrest mit 5 bis 80 wiederkehrenden Einheiten und A Wasserstoff, Hydroxyl, Amino, Alkoxy mit 1 bis 21 Kohlenstoffatomen, Phenoxy, Alkylphenoxy mit 7 bis 24 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 7 bis 20 C-Atomen, Dialkylamino, worin Alkyl je 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, oder die Gruppen





5 bedeuten, worin R_f , R_1 , X und y die angegebene Bedeutung haben.

Der Phenoxyrest (A) kann einen oder mehrere Alkylsubstituenten enthalten und bedeutet z. B. Methylphenoxy, Octylphenoxy, Nonylphenoxy oder Dinonylphenoxy.

R_f ist vorzugsweise ein gerad- oder verzweigt-kettiger Perfluoralkylrest mit 4, vorzugsweise 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, R_1 ist Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und insbesondere Äthyl, y ist Null, Q ist ein Polyalkylenoxidanteil mit 10 bis 50 wiederkehrenden Einheiten, wie Polyäthylenoxid, A ist Hydroxyl, Amino, Methoxy oder Alkylphenoxy mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen und X ist $-O-$ oder $-NH-$, insbesondere $-O-$.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden vorteilhaft in einem Zwei-Schrittverfahren hergestellt. Der erste Schritt besteht in der Kondensationsreaktion eines Alkohols, Diols, Amins oder eines Diamins der Formel $A-Q-X-H$, worin A, Q und X die angegebene Bedeutung haben, mit Maleinsäureanhydrid oder Itaconsäureanhydrid, wobei Zwischenprodukte der Formeln



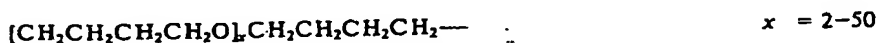
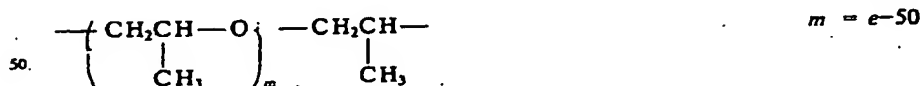
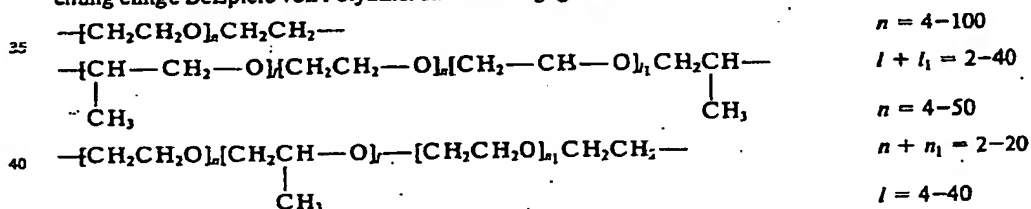
oder



25 erhalten werden. Diese Zwischenprodukte können auch durch Umestern mit niederen Alkylestern von Malein-, Fumar- oder Itaconsäureestern, wie z. B. Mono- und Dimethylestern von Malein-, Fumar- oder Itaconsäure hergestellt werden. Das geeignete Ausgangsmaterial für das Zwischenprodukt der Formel (6) ist Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäure und Chlormaleinsäurederivate können auch verwendet werden, ergeben aber unwirtschaftlich niedrige Ausbeuten an gewünschtem Endprodukt.

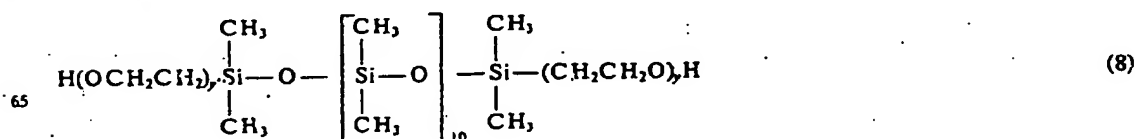
30 Im zweiten Verfahrensschritt wird eine basenkatalysierte Additionsreaktion eines Perfluoralkylalkylthiols der Formel R_f-R_1-SH und eines Zwischenprodukts der Formel (6) oder (7) durchgeführt.

Der Rest Q ist ein zweiwertiger Polyäther-, Polyester- oder Siloxanrest. Nachfolgend seien zur Veranschaulichung einige Beispiele von Polyätherdiradikalen gegeben:



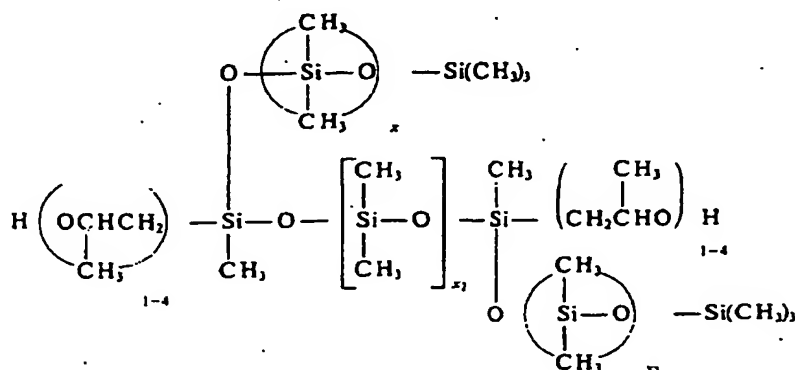
55 Beispiele von zweiwertigen Polyesterdiolresten sind die von Disäuren und Diolen abgeleiteten, z. B. Alkylenglykolpolyadipat, Polysebacat, Polyisophthalat, Polyorthophthalat, Polytetraphthalat, Polymaleat und Polyglutarat. Diese Polyesterdiole können aus einer Mischung von verschiedenen Diolen und Disäuren zusammengesetzt sein und sind im Handel erhältlich als Polyurethan-Präpolymere in einem Molekulargewichtsbereich von 400 - 5000.

60 Beispiele von Polysiloxanen sind solche der Formeln



$$y + y' = 26$$

oder



$x_1 + x_2 + x_3$ bedeuten ungefähr 8.

Nachfolgend seien Beispiele von Alkoholen, Diolen und Aminen, die bei der Herstellung von Zwischenprodukten der Formeln (6) und (7) verwendet werden können, aufgezählt:

- Polyäthylenoxid, MG 200—5000, vorzugsweise 400—2000;
- Polypropylenoxid, MG 200—5000, vorzugsweise 400—2000;
- Methoxypolyäthylenoxid, MG 400—25000, vorzugsweise 400—2000;
- Poly-tetramethylenoxid, MG 3000—6000;
- Poly(äthylen-co-propylenoxid)-Blockpolymere, wie z. B. polypropoxy-(10—50 sich wiederholende Einheiten)-bis-polyäthoxy-(10—20)-diol oder polyäthoxy-(10—50)-bis-polypropoxy-(10—50)-diol;
- Äthoxyliertes Alkylphenol, worin Alkyl Oktyl oder Nonyl und die äthoxylierte Gruppe 5 bis 50 Äthylenoxid-Einheiten enthält;
- Äthoxylierte primäre und sekundäre Amine mit 8 bis 20 C-Atomen;
- Äthoxylierte Fettsäuren und Amide mit 8 bis 20 C-Atomen, alkoxylierte Alkohole und Dirole mit 8 bis 20 C-Atomen, Bis(2-aminopropyl)äther von Polyäthylenoxid und Polypropylenoxid;
- Siloxandiole und Triole, äthoxylierte Merkaptane mit 8 bis 20 C-Atomen.

Die bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen verwendeten Perfluoralkylthiole sind nach dem Stand der Technik gut bekannt. Beispielsweise sind Thiole der Formel R_f-R^1-SH in einer Anzahl von US-PSen, wie 28 94 991; 29 51 470; 29 65 677; 30 88 849; 31 72 190; 35 44 663 und 36 55 732 beschrieben worden.

So offenbart z. B. die US-PS 36 55 732 Merkaptane der Formel



worin R_f Alkylen mit 1 bis 16 C-Atomen und R_f Perfluoralkyl bedeuten; Halogenide der Formel R_f-R^1-Hal sind ebenfalls bekannt; bei der Reaktion von R_fI mit Äthylen unter radikalischen Bedingungen entsteht $R_f(CH_2CH_2)_nI$, während die Reaktion von R_fCH_2I mit Äthylen $R_fCH_2(CH_2CH_2)_nI$ ergibt, wie ferner den US-PSen 30 88 849; 31 45 222; 29 65 659 und 29 72 638 entnommen werden kann.

Weiterhin offenbart die US-PS 36 55 732 Verbindungen der Formel



worin R^1 und R^{11} Alkylen mit 1 bis 16 C-Atomen bedeutet, wobei die Summe der C-Atome von R^1 und R^{11} nicht größer als 25 sein soll, R_f bedeutet Perfluoralkyl mit 4 bis 14 C-Atomen, und X ist $-S-$ oder NR'' , worin R'' Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet.

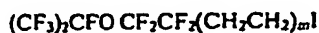
Der US-PS 35 44 663 ist zu entnehmen, daß die Merkaptane der Formel



worin R_f Perfluoralkyl mit 5 bis 13 C-Atomen bedeutet, durch Reaktion des Perfluoralkylalkyleniodids mit Thioharnstoff oder durch Addition von H_2S an ein perfluoralkylsubstituiertes Äthylen ($R_f-CH=CH_2$) erhalten wird, welches letzteres durch Dehydrohalogenierung des Halogenids $R_f-CH_2CH_2-Hal$ hergestellt werden kann.

Die Reaktion des Iodids R_f-R^1-I mit Thioharnstoff und nachfolgender Hydrolyse zum Merkaptan R_f-R^1-SH stellt die bevorzugte Herstellungsart dar. Die Reaktion kann sowohl auf lineare wie auf verzweigte Ketten Iodide angewendet werden.

Viele brauchbare Perfluoralkoxyalkyliodide sind in der US-PS 35 14 487 beschrieben worden und entsprachen der Formel



(13)

worin $m = 1-3$ bedeutet.

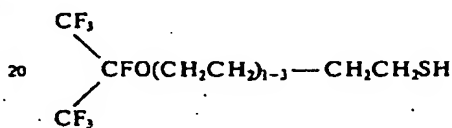
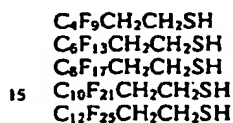
Besonders bevorzugt sind hier die Thiole der Formel



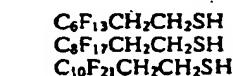
(14)

worin R_f Perfluoralkyl mit 6 bis 12 C-Atomen bedeutet. Diese R_f -Thiole können aus $\text{R}_f\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ und Thioharnstoff in sehr guter Ausbeute hergestellt werden.

Illustrative Beispiele von bevorzugten Perfluoralkylalkylenthiole sind:



Besonders bevorzugte Perfluoralkylalkylenthiole sind:



und Mischungen derselben.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen nichtionischen Tenside wird sehr bequem in zwei Schritten durchgeführt: der erste besteht aus der Reaktion des zyklischen Anhydrids, meistens Maleinsäureanhydrid, mit der Hydroxy- oder Amino-substituierten nichtionischen Verbindung entweder in der Masse oder in einem üblichen trockenen und aprotischen Lösungsmittel; brauchbare Lösungsmittel sind Ketone, wie Aceton und Methyläthylketon; Äther, wie Diäthyläther oder Äthylenglykol-dimethyläther oder Tetrahydrofuran; Ester, wie Äthylacetat oder Methylcellosolveacetat[®]; Amide, wie Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon.

Während Amine bei Raumtemperatur schnell reagieren, müssen Hydroxyverbindungen während mehreren Stunden auf 50 bis 100°C erhitzt werden. Der zweite Schritt betrifft die Addition des Perfluoralkylalkylenthiole an den Maleinsäurehalbester oder das Maleinsäurehalbamid in Gegenwart eines basischen Katalysators, wie Triäthylamin, Pyridin oder Tetramethylammoniumhydroxid. Das Hinzufügen des Thiols zur Mischung führt oft zu heterogenen Zweiphasensystemen, die im Verlauf der Reaktion in eine homogene Lösung übergehen. Dieser Reaktionsschritt wird vorzugsweise zwischen 30 und 75°C in einer Stickstoffatmosphäre unter starkem Rühren durchgeführt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch durch Umkehrung der oben beschriebenen Reaktionsfolge hergestellt werden, d. h., indem man zuerst die basenkatalysierte Addition eines perfluorsubstituierten Thiols an Maleinsäureanhydrid und anschließend die Ringöffnung mit der hydroxy- oder aminosubstituierten nichtionischen Verbindung durchführt.

Die erfindungsgemäßen Tenside sind wertvoll zur Verbesserung oder zur Erzielung folgender Eigenschaften: Benetzung, Durchdringung, Ausbreitung, Egalisierung, Schaumstabilisierung, Fließeigenschaften, Emulgierung, Dispergierung, Öl- und Wasserabstoßung. Auf Grund dieser Eigenschaften sind zahlreiche Anwendungen möglich, von denen nachstehend einige erwähnt seien. Obwohl die vorgeschlagenen Anwendungen sich auf einen besonderen Anwendungsbereich beziehen ist auch die allgemeine Verwendung in anderen Bereichen durchaus möglich.

Kunststoff- und Kautschukindustrie:

- Emulgator zur Polymerisation, insbesondere von Fluormonomeren
- als Latexstabilisator
- zur Förderung der Bildung von Agglomeraten aus pulverförmigen Fluorkohlenstoffpolymeren
- in synergistischen Gemischen mit Kohlenwasserstoffensiden zur Benetzung energiearmer Oberflächen, einschließlich Natur- und Synthesekautschuk, Harze und Kunststoffe
- als Hilfsmittel in Schaumanwendungen und als Schäummittel, um die Leckortung zu erleichtern
- als Schaumzusatz, um die Ausbreitung, das Kriechen und den Randaufbau einzustellen
- als Entformungsmittel für Silikone und dergleichen
- in Verfahren für feuerfeste Stoffe
- als Schutzfilmbildner gegen Beschlagen
- Zusatzstoff zur Beseitigung von Luft einschließen in Kunststoffschichtkörpern

PS 28 52 593

<ul style="list-style-type: none"> – Netzmittel für Harzformen zwecks Konturenschärfe und Festigkeit – Heißschmelzzusatz zwecks Öl- und Fettabstoßung – Harzzusatz zur Verbesserung der Füllstoffbenetzung und -bindung – Fließmittel bei der Extrusion heißer Schmelzen: Verlauf, Gleichförmigkeit, Kraterverhinderung – Ätzhilfsmittel für Harze – Entformungsmittel, Formentnahmemittel – Verzögerer der Wanderung bzw. Verdunstung von Weichmachern – eingebautes Antistatikum für Polyolefine – Blockierungsgegenmittel für Polyolefine 	5
Erdölindustrie:	
<ul style="list-style-type: none"> – als Filmverdunstungshemmstoff bei Benzin, Düsenkraftstoff, Lösungsmittel und Kohlenwasserstoffen – in Hochdruckschmiermitteln 	10
Textil- und Lederindustrien:	
<ul style="list-style-type: none"> – Schmutzablösungs- und Schmutzabweisungsmittel – Öl-/wasserabstoßende Textil- und Lederbehandlung – Netzmittel zur Verbesserung der Bedeckung und Durchdringung von Substratporen – Entschäumer für Textilbehandlungsbäder – Netzmittel für Einheitlichkeit der Ausrüstung auf fertigem Garn – Eindringmittel für Ausrüstungen auf Kabeln und Fasern mit hohem Denier – Emulgator/Gleitmittel für Faserausrüstungen – Reinigungs-/Metallbehandlungsmittel für Polymerisationsapparate – Fließmittel zum Verspinnen heißer Schmelzen und Lösungen – Zusatz zu Gewebeausrüstungen für Verlauf und Einheitlichkeit – Netzmittel zum Färben – Eindringhilfsmittel für Bleichen – Netzmittel für Bindemittel in Vliesstoffen 	20
Anstrich-, Pigment- und Ausrüstungsindustrien:	
<ul style="list-style-type: none"> – Egalisier- und Kraterverhinderungshilfsmittel für Ausrüstungen und Anstrichmittel – Hilfsmittel zur Kontrolle der Anschmutzung – Mittel zur differenzierten Kontrolle der Verdunstung von Lösungsmitteln – Verlaufmittel für Bodenwachse – Hilfsmittel für Wachse zur Verbesserung der Öl- und Wasserabstoßung – Haftverbesserer für ölige oder fettige Oberflächen – zur Bekämpfung von Pigmentschwimmproblemen – Verbesserer für Automobillacke auf der Grundlage von Überzügen auf Wasserbasis, in denen die Pigmente reaktionsfähig gemacht werden – Pigmentmahlhilfsmittel, um die Benetzung, Dispergierung und Entwicklung der Farbe zu fördern – schaubildende Substanz bei der Anwendung von Farbstoff und Druckfarben – elektrolytische Umkehrüberzüge 	35
Bergbau und metallverarbeitende Industrien:	
<ul style="list-style-type: none"> – in Reinigungsmitteln zur Verbesserung der Eigenschaften – Zusatz bei der Reinigung mit Lösungsmitteln – Zusatz zu Metallbeizbädern zur Verbesserung der Badstandzeit und Säureablauge – Zusatz bei der galvanischen Verchromung: Verringerung der Oberflächenspannung, Schäumen – Zusatz zu Lötflußmitteln, insbesondere für elektronische Schaltungen – Überzugsschutzmittel (Anlaufschutz, Fettabstoßung) – Korrosionsschutzmittel – Zusatz zur Ätzlösung, um die Konturenschärfe zu verbessern – zur Bildung von nicht-beschlagenden Filmen und kondensationsabweisenden Oberflächen – Kunststoffzwischen-schicht- und Silikonätzmitteltechnik – in Lötflußmitteln für die Mikroelektronik, um das Schäumen zu verringern – in chemischen Aufrauhungsmittellösungen vor der Verzinkung – als Kolloiddispergierhilfsmittel für magnetische Feststoffe – Schutzüberzüge für Aluminium und als Mittel zur Verhinderung des Festklebens – Netzmittel zur Kupfererzauslaugung und als Schaumaufbereitungsmittel – zur Förderung der Erzbenetzung und zum schnelleren Aufbrechen der Oxydschutzschicht 	50
Pharmazeutische Industrie:	
<ul style="list-style-type: none"> – zur Verbesserung der Eigenschaften und des Eindringens von Mikrobenbekämpfungsmitteln 	65

- zur Verbesserung der Eigenschaften von Biochemikalien, Bioziden, Algiziden, Bakteriziden und Bakteriostatika
- zur Verbesserung der Festigkeit und Homogenität und zur Verringerung der Permeabilität eingekapselter Stoffe
- 5 — zur Emulgierung fluorchemischer Blutersatzstoffe

Land- und Forstwirtschaft:

- 10 — Netzmittel für Herbizide, Fungizide, Unkrautvertilgungsmittel, Hormonwachstumsregler, Parasitenvertilgungsmittel, Insektizide, Germizide, Bakterizide, Nematizide, Mikrobiozide, Entlaubungsmittel und Düngemittel
- als Bestandteil in chemischen Sterilisierungsmitteln, Insektenschutzmitteln und -giften
- für Spritzpulver aus Schädlingsbekämpfungsmitteln und chemischen Pulvern
- Korrosionsschutzmittel für Chemikalienauftragsgeräte
- 15 — Laubnetzmittel
- Netzzusatz bei der Viehwäsche oder zur Benetzung von Schafhäuten bei der Entsalzung
- Netzmittel bei der Herstellung von Sperrholzfurnier
- Durchdringungsmittel beim Tränken mit Konservierungsmitteln
- Verfaserungshilfsmittel
- 20 — zur Reinigung von Rohren beim Papiermachen und Färben
- Fett-/Ölabstoßungsmittel für Papier

Brandbekämpfung:

- 25 — Netzmittel zur Bekämpfung von Waldbränden
- Bestandteil von AFFF-Löschmitteln
- Bestandteil von Fluorproteinschäumen
- Zusätze zu chemischen Trockenlöschmitteln
- Mittel in Löschern vom Aerosoltyp
- 30 — Netzmittel für Beregnungswasser

Automobile, Gebäudeunterhalt und Reinigung:

- 35 — Netzmittel für Reinigungsformulierungen
- Zusatz zu alkalischen Reinigungsmitteln
- Glasreinigungsmittel
- Netzmittel für Automobilwachs
- Hilfsmittel zur Verbesserung der Öl-/Wasserabstoßung von Wachs
- Schmiermittel/Korrosionshemmstoff für Frostschutzmittel
- 40 — Spülhilfe bei Autowaschen
- in chemischen Reinigungsformulierungen und Lösungsmittelreinigern, zur Wasserverdrängung und zum Schäumen. Gegebenenfalls Verbesserung der Schmutzsuspension und Verminderung der Wiederablagerung
- Schäummittel zur Rohrreinigung
- 45 — Schutzfilmbildner gegen Beschlagen auf Glas und Kunststoffen
- in Schäumen zur Staubbeseitigung
- Reiniger für Gebäudefassaden
- für saure Betonreinigungsmittel
- Luftschleppmittel für Leichtbeton
- 50 — Blasenbildner, um den Luftweg in Ventilationsystemen zu verfolgen.

Haushalts-, kosmetische und Körperpflegemittel:

- 55 — Spülhilfsmittel beim Geschirrabwaschen
- flüssige Politurformulierungen
- Verlaufmittel für Bodenpolitur
- Zusatzstoff für alkalische Backofenreiniger
- synergistischer Verbesserer für Desinfektionsmittel
- Teppichreinigungsmittel
- 60 — synergistisches Netzmittel in Waschmittelformulierungen
- Zusatzstoff für Schutzüberzüge auf Metallen (Anlaufschutz, Fettschutz)
- Verbesserer für Glanz und antistatisches Verhalten
- Bestandteil von Haarwaschmitteln
- Bestandteil von Rasierschaum
- 65 — Bestandteil von öl- und wasserabstoßenden kosmetischen Pudern
- Bestandteil von Haut- und Haarwässern oder -cremen
- Bestandteil von Hautschutzcremen

Photographie und graphisches Gewerbe:

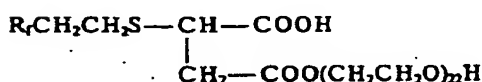
- Druckfarbenzusatz zum Verlauf und zur Egalisierung der Farbe, sowohl wäbrig als auch auf der Basis von Lösungsmitteln
- Netzmittel für Schreibbinten
- zur Bekämpfung des Schwimmens und Aufschwimmens von Pigment in Druckfarben
- zur Bildung von farbabweisenden Oberflächen auf wasserfreien Offsetplatten oder elektrographischen Beschichtungen
- Verhinderung von Runzelkorn in Gelatineschichten und Verbesserung der Gleichmäßigkeit
- Hilfsmittel zum Filmtrocknen
- Verbesserung von Filmbeschichtungen und Verringerung von "Kontraktionsflecken"
- Hilfsmittel zum Benetzen, Egalisieren und Verhindern von Kraterbildung
- Tensid für Entwicklerlösungen
- Photoemulsionsstabilisator
- Verhinderung des Verbackens von Photoschmiernitteln
- Beschichtungshilfe bei der Herstellung mehrschichtiger Filmelemente
- anitstatisches Netzmittel für Filmgüsse
- Antischleiermittel für Filme
- Bindemittel für Füllstoffe und Fluorpolymerfilme
- in Beschichtungen für nematische Flüssigkristallzellen

Die nachfolgenden Beispiele dienen nur der Veranschaulichung der Erfindung und beschränken den Umfang derselben in keiner Art.

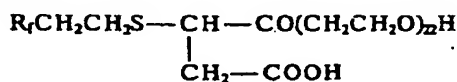
In den Beispielen wird die Oberflächenspannung mit einem DuNouy-Tensiometer bei einer Konzentration von 0,1% in wäbriger Lösung bei 25° C gemessen.

Beispiel 1

Synthese der Verbindungen der Formeln



und



2,5 g (0,0255 Mol) Maleinsäureanhydrid in 2,5 g Methyläthylketon werden zu 25 g (0,025 Mol) Polyäthylenoxid vom Molekulargewicht 1000 (Zahl der Äthylenoxideinheiten zwischen ungefähr 15 und 30) gegeben und während 12 Stunden bei 75° C in Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit ergab die Infrarotanalyse keine Anhydridbanden bei 1780 cm⁻¹ und 1850 cm⁻¹ mehr.

11,8 g Perfluoralkyl-äthylmercaptan (der Perfluoralkylanteil R_f besitzt eine Zusammensetzung von 27% (±5%) C₆, 50% (±5%) C₈ und 23% (±5%) C₁₀) (0,025 Mol) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 478 werden mit 0,2 g Triäthylamin als Katalysator (0,002 Mol) zusammengegeben, und die Mischung wird während 12 Stunden bei 50° C gerührt. Die anfänglich undurchsichtige weiße Mischung wird nach drei Stunden klar. Die klare Lösung wird im Vakuum bei 80° C während 5 Stunden getrocknet. Das erhaltene Produkt ist ein weiches, in Wasser lösliches Wachs.

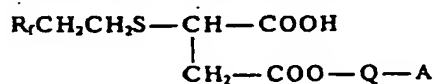
Elementaranalyse:

Berechnet: C 47,6 H 6,3 F 19,7

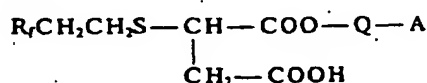
Gefunden: C 46,0 H 6,3 F 18,1

Beispiele 2—12

Unter Anwendung des Verfahrens gemäß Beispiel 1 werden Verbindungen der Formel



und



PS 28 52 593

mit den in Tabelle 1 angegebenen Hydroxyverbindungen hergestellt.

Die Oberflächenspannung wird für jede Probe, einschließlich derjenigen von Beispiel 1, in einer 0,1%igen wäßrigen Lösung bestimmt.

Tabelle 1

Beispiel	Nichtionischer Anteil HO — Q — A	Elementaranalyse ^{*)}			γ_s [Dyn/cm] 0,1% in H ₂ O
		C	H	F	
1	Polyäthlenoxid MG 1000	47,6 46,0	6,3 6,3	19,7 18,1	27,1
2	N-Stearyl-dipolyäthoxy(15)amin	48,9 50,9	6,9 7,5	20,6 19,4	28,0
3	Polypropoxy(31)bis-polyäthoxy(26)diol	54,3 54,7	8,4 9,4	9,0 6,7	23,7
4	Polyäthoxy(23)bispropoxy(29)diol	53,6 53,7	8,6 8,3	9,9 8,3	21,2
5	Methoxypolyäthlenoxid	43,3 44,5	5,8 6,3	23,4 20,4	19,7
6	Nonylphenoxypolyäthlenoxid	49,3 50,7	6,6 7,1	19,2 16,2	25,9
7	Octylphenoxypolyäthlenoxid	50,2 50,2	7,1 7,2	14,5 14,3	18,4
8	Polysiloxandiol	41,1 40,6	7,0 6,9	11,1 10,4	28,4
9	Polypropylenoxid	49,5 49,7	7,1 7,3	19,9 18,7	unlöslich
10	Poly-n-butylenoxid	51,4 54,0	7,2 7,9	19,7 17,8	unlöslich
11	Polysiloxantriol; MG 6000	—	—	12 11,7	unlöslich
12	Polysiloxandiol; MG 800	—	—	31,8 31,9	unlöslich

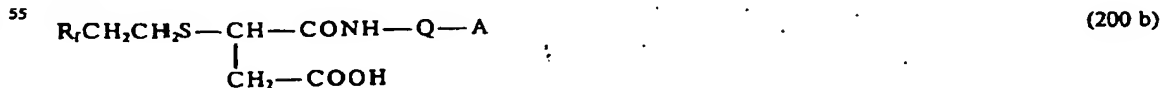
*) Berechnet.
Gefunden.

Beispiele 13—16

Gemäß dem Verfahren von Beispiel 1 werden Verbindungen der Struktur



und



mit den in Tabelle 2 aufgeführten Aminoverbindungen hergestellt.

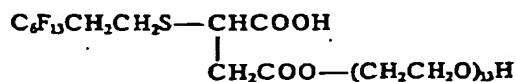
Tabelle 2

Beispiel		Elementaranalyse ^{a)}			γ_s [Dyn/cm] 0,1%	
		C	H	F		
13	Polyoxdiamin MG 800 ^{**} (ED)	45,2 44,5	6,4 6,4	20,3 21,0	31,3	5
14	Polyoxdiamin MG 1000 (ED)	42,1 43,7	5,6 6,0	27,4 25,4	31,3	10
15	Polyoxdiamin MG 2000 (ED)	48,8 49,5	7,5 8,0	12,0 11,0	36,0	
16	Polypropylenoxid (D)	53,9 54,7	8,4 8,3	12,0 11,7	unlöslich	15

^{a)} Berechnet, Gefunden.^{**} Bis-3-aminopropyläther von Polyäthylenoxid (ED) und Polypropylenoxid (D).

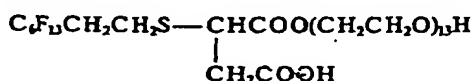
Beispiel 17

Reaktionsprodukte von Polyäthylenoxid 600, Maleinsäureanhydrid und 1,1,2,2-Tetrahydroperfluoroktylmercaptan



(102 a) 25

und



(102 b) 30

Maleinsäureanhydrid (0,0255 Mol, 2,5 g) wird in 10 g Aceton aufgelöst und Polyäthylenoxid (MG = 600) (0,0255 Mol, 15,3 g) hinzugefügt, danach wird über Nacht mit Triäthylamin (2,5 Mol%) als Katalysator gerührt. 35

Das Infrarotspektrum zeigt keine Anhydridbanden bei 1780 cm⁻¹ und 1850 cm⁻¹ mehr.

1,1,2,2-Tetrahydroperfluoroktylmercaptan (0,0255 Mol, 9,64 g) werden hinzugefügt, und die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur während 2 Tagen gerührt, bis das Dünnschichtchromatogramm kein freies Merkaptan mehr anzeigt. Die klare Lösung wird im Vakuum getrocknet und ergibt 23,0 g eines klaren, weißen Öls (83,8% Ausbeute). 40

Die Infrarotsysteme bestätigt die Struktur.

Elementaranalyse für C₃₈ H₆₀ F₁₃ O₁₇ S:

Berechnet: C 42,84 H 5,69 F 22,93

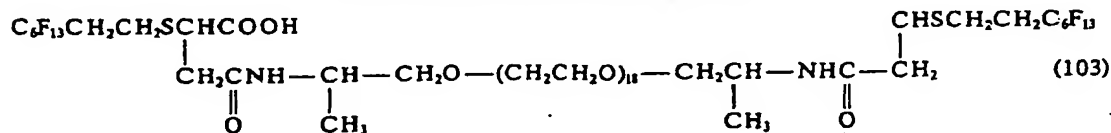
Gefunden: C 42,56 H 5,84 F 22,08

45

Die Oberflächenspannung einer 0,1%igen wässrigen Lösung beträgt 27,7 [Dyn]/cm.

Beispiel 18

Reaktionsprodukt von Bis-3-aminopropyläther von Polyäthylenoxid (MG = 1000), Maleinsäureanhydrid und 1,1,2,2-Tetrahydroperfluoroktylmercaptan



60

und sein Isomeres

Maleinsäureanhydrid (0,0255 Mol, 2,5 g) wird zum Bis-3-aminopropyläther von Polyäthylenoxid (MG = 1000) (0,01275 Mol, 11,86 g) in 10 g Aceton gegeben und das Gemisch wird während 24 Stunden gerührt. (Infrarotanalyse zeigt keine Anhydridbanden bei 1780 cm⁻¹ und 1850 cm⁻¹ mehr an.) 65

1,1,2,2-Tetrahydroperfluoroktylmercaptan wird hinzugefügt und die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Dünnschichtchromatogramm ergibt keine Spuren von freiem Merkaptan.

Die klare gelbe Lösung wird im Vakuum getrocknet und ergibt 26,17 g eines klaren gelben viskosen Öls

(99,7% Ausbeute).

Die Infrarotanalyse bestätigt die Struktur.

Elementaranalyse für $C_{66}H_{102}F_{26}N_7O_{25}S$:

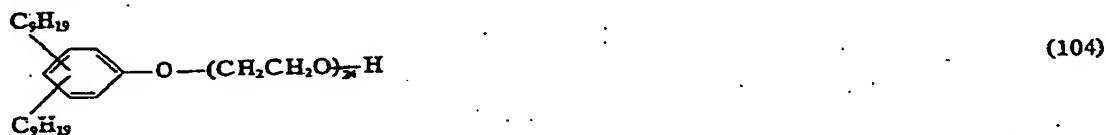
Berechnet: C 42,16 H 5,47 N 1,49 F 26,18

Gefunden: C 42,62 H 6,04 N 1,56 F 24,26

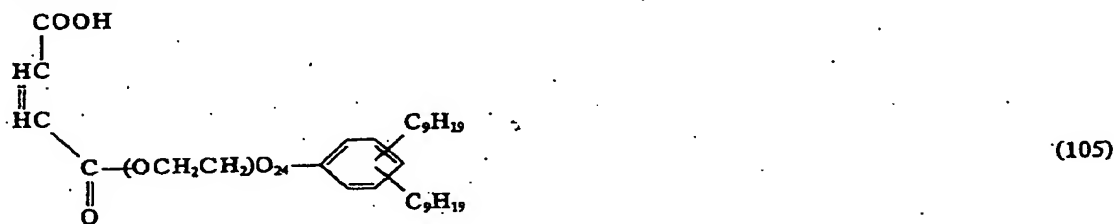
Eine 0,1%ige Lösung in Wasser zusammen mit 0,1% $C_8H_{17}C_6H_5O(C_2H_4O)_{10}H$ weist eine Oberflächenspannung von 23,8 [Dyn]/cm auf.

Beispiele 19 bis 23

2,55 g Maleinsäureanhydrid und 2,55 g Sulfolan als Lösungsmittel werden zu 36,45 g des Dimonylphenols der Formel



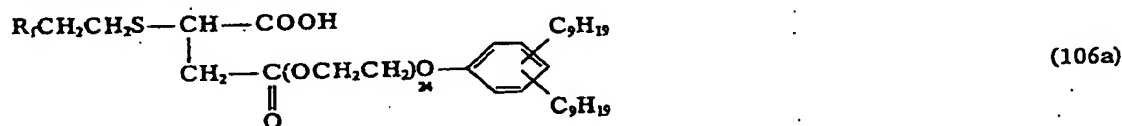
gegeben und während 20 Stunden bei 60° C gerührt, wobei ein Reaktionsgemisch bestehend aus dem Halbester der Formel



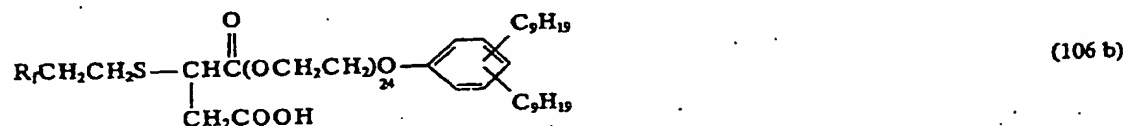
und dessen Isomeren gebildet wird.

Zu dieser Reaktionsmischung werden dann 0,1 g Triäthylamin und 11,63 g $R_1CH_2CH_2SH$ in Stickstoffatmosphäre hinzugefügt, und die Mischung wird bei 60° C während etwa 7 Stunden gerührt.

Das Produkt hat die Formel



und



R_1 -Verteilung: 0,9% C_4F_9 , 32,9% C_6F_{13} , 37,5% C_8F_{17} , 22,9% $C_{10}F_{21}$ und 5,3% $C_{12}F_{25}$.

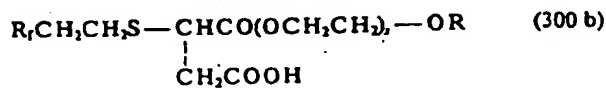
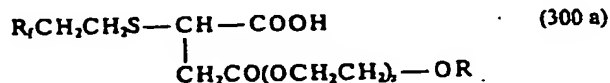
Die Verbindungen gemäß Beispiel 20 bis 23 werden in gleicher Weise hergestellt.

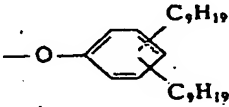



Die Oberflächenspannung wird für jede Probe von einer 0,1%igen wässrigen Lösung gemessen.

PS 28 52 593

Tabelle 3

Verbindungen der Formel

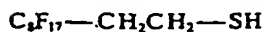
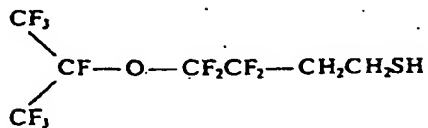
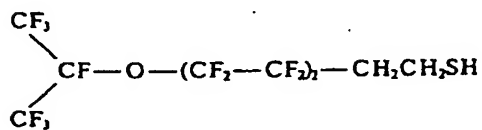


Beispiel	Wert von s	- OR	Oberflächen- spannung (Dyn/cm)
19	24		29,2
20	24	$-O-C_{11}H_{27}$	27,1
21	15		24,2
22*)	20		26,3
23	5		24,5

*) R_f -Verteilung 25% C_6F_{13} , 50% C_8F_{17} , 25% $C_{10}F_{21}$.

Beispiel 24

Beispiel 1 wird wiederholt unter Verwendung der folgenden R_f -Thiole:



wobei die entsprechenden wasserlöslichen Tenside erhalten werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.